

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

e da queste ricavasi facilmente

$$(\mu(1+p^2) - 1)(\mu(1+q^2) - 1) - \mu^2 p^2 q^2 = 0$$

ossia

$$\mu^2(1+p^2+q^2) - \mu(2+p^2+q^2) + 1 = 0.$$

Questa equazione in  $\mu$  è soddisfatta da  $\mu = 1$  e  $\mu = \frac{1}{1+p^2+q^2}$ .

Trascurando la prima soluzione, che porta all'identità di S con S', abbiamo

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} = \frac{\mp iq}{\sqrt{1+p^2+q^2}} \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y} = \frac{\pm ip}{\sqrt{1+q^2+p^2}}$$

e le condizioni d'integrabilità mi portano alla nota equazione differenziale delle superficie minime. Da ciò ritroviamo indirettamente la proprietà caratteristica (Beltrami) delle superficie minime che si enuncia: *In ogni superficie minima le sezioni fatte con una serie di piani paralleli appartenono ad un sistema isoterma e la distanza di un piano variabile nella serie da un piano fisso è parametro d'isometria.*

**Fisica.** — *Sul volume specifico dei liquidi a pressione infinitamente grande.* Nota del prof. STEFANO PAGLIANI, presentata dal Socio BLASERNA.

O. Tumlirz in una Memoria sulla legge di compressibilità dei liquidi (1) deduce dalla nota equazione di Van der Waals, ridotta alla sua forma più semplice per il caso d'un vapore molto rarefatto:

$$1) \quad p(v - a) = RT$$

due espressioni, l'una del coefficiente di compressibilità dei liquidi, l'altra della variazione di volume specifico colla pressione, in funzione del peso molecolare della sostanza.

Dalla precedente equazione infatti si ha:

$$\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \frac{(v - a)^2}{RTv}$$

(1) Sitzungsberichte d. Kais. Akad. d. Wissenschaften. Wien, Band CIX, anno 1900.

Quindi considerando che i pesi molecolari stanno in ragione inversa delle costanti  $R$ , e che per l'idrogeno  $R = 422.612$ , si deduce in generale:

$$R = \frac{845.224}{m}$$

essendo  $m$  il peso molecolare. Sostituendo nella precedente ed esprimendo la pressione in atmosfere si deduce:

$$2) \quad -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = 12.225 m \frac{(v - a)^2}{Tv}$$

Se ora si considera la compressione di un gas perfetto quale quello che ha per equazione di elasticità 1), ed indichiamo con  $v_1$  e  $v_n$  rispettivamente i volumi specifici iniziale e finale alle pressioni  $p_1$  e  $p_n$ , dalla 1), introducendo il peso molecolare  $m$ , ed esprimendo le pressioni in atmosfere, si ricava:

$$v_1 - v_n = 12.225 m \frac{(p_n - p_1)(v_1 - a)}{T} (v_n - a)$$

Dai confronti fatti coi dati sperimentali, Tumlriz dedusse che, dando valori convenienti ad  $a$ , la 2) e la 3) possono anche rappresentare le leggi della compressione dei liquidi.

La 2) sarebbe l'espressione del coefficiente di compressibilità dei liquidi e la 3) ci fornisce il significato della costante  $a$ . Quanto maggiore è  $p_n$ , tanto minore è  $v_n$ ; crescendo  $p_n$  allo infinito,  $v_n$  si avvicina al valore limite di  $a$ . Quindi  $a$  rappresenterebbe il volume espresso in metri cubi acquistato da un chilogrammo di liquido sottoposto ad una pressione infinitamente grande.

Il Tumlriz confrontò i valori dei coefficienti di compressibilità, ottenuti dai diversi sperimentatori per l'acqua, il solfuro di carbonio, il mercurio, gli alcoli metilico, propilico e amilico, e la benzina, con quelli calcolati colla sua espressione, dando ad  $a$  un valore costante per tutte le temperature per un dato liquido.

In realtà non si osserva in questi confronti una concordanza sempre soddisfacente fra i valori calcolati e quelli osservati, e le differenze in parecchi casi sono abbastanza notevoli, per cui non si potrebbe considerare come applicabile in ogni caso la sopra data espressione del coefficiente di compressibilità.

La ragione, secondo me, sta in ciò che non si può assumere per  $a$  un valore costante per tutte le temperature. In primo luogo dalla 2), indicando

con  $\mu$  il coefficiente di compressibilità, si deduce per espressione di  $a$ :

$$a = v - \sqrt{\frac{T\nu\mu}{12.225 m}}$$

Ora in tutti i termini di questa espressione entrano una o più grandezze funzioni della temperatura, quindi necessariamente  $a$  deve essere funzione della temperatura, e si potrebbe per ciascun liquido, di cui fu studiata sperimentalmente la dilatazione e la compressibilità, dare la forma di tale funzione.

In secondo luogo, se si considera  $a$  come il volume assunto dalla unità di peso di un liquido sotto pressione infinitamente grande, e che il coefficiente di compressibilità dei liquidi in generale diminuisce al crescere della pressione, mentre il volume specifico aumenta colla temperatura, si comprende come il volume specifico assunto sotto pressione infinitamente grande dovrebbe essere in generale relativamente maggiore a temperature maggiori. Soltanto per il caso di un liquido il cui coefficiente di compressibilità aumentasse molto rapidamente colla temperatura, potrebbe avvenire che il valore di  $a$  diminuisse al crescere della temperatura, ciò che appunto si verifica per l'etere etilico, come si dirà ancora in seguito.

Ho perciò calcolato i valori di  $a$  per i diversi liquidi, per i quali altra volta avevo studiata la compressibilità <sup>(1)</sup> ed ho trovato appunto che il valore di  $a$ , quantunque varii assai poco, tuttavia cresce in generale colla temperatura.

Per i valori dei coefficienti di compressibilità ho assunto quelli corretti <sup>(2)</sup>, partendo dal valore del Grassi per la temperatura di 1°,5, invece che per quella di 0°, dietro l'osservazione fatta dal Tait <sup>(3)</sup>. Per i volumi specifici mi sono servito dei dati e formole di sperimentatori diversi, e che furono già indicate nelle mie pubblicazioni precedenti <sup>(4)</sup>.

Nelle tabelle seguenti nella prima colonna sono indicate le temperature, nella seconda i volumi specifici, nella terza i coefficienti di compressibilità riferiti alla pressione d'un'atmosfera, nella quarta i valori di  $a$ .

Per l'acqua sono riportati, oltre le suddette grandezze, anche i valori dei coefficienti di compressibilità calcolati colla espressione del Tumlriz, assumendo per valore costante di  $a$  0,00075295, per far vedere come essi non siano sempre concordanti coi risultati della esperienza.

(1) Pagliani e L. Palazzo, *Sulla compressibilità dei liquidi*. Memorie della R. Accademia dei Lincei, anno CCLXXXI. 1883-84.

(2) S. Pagliani, *Sulla compressibilità dei liquidi e sui loro coefficienti di tensione e calori specifici a volume costante*. Torino, Unione tipografico-editrice, anno 1890.

(3) *Report on the scientific results of the Voyage of H. M. S. Challenger 1888*, Part. IV. *Report on some of the Physical properties of Water*.

(4) S. Pagliani, loc. cit. e Atti della R. Accademia delle scienze di Torino. XX, 1884.

*Acqua m = 18.*

<i>t</i>	<i>v</i>	$\mu \times 10^7$		<i>a</i>
		osserv.	calc.	
0°	0,00100013	521	495	0,00074573
10	100025	489	478	74947
20	100174	463	464	75323
30	100425	442	457	75703
40	100770	427	453	76030
50	101195	416	452	76337
60	101691	408	455	76634
70	102256	409	459	76723
80	102887	415	464	76715
90	103567	421	471	76748
100	104312	430	479	76738

Quantunque anche i valori calcolati colla espressione del Tumlriz indichino l'esistenza d'un minimo di compressibilità dell'acqua, la temperatura in cui cadrebbe non corrisponde a quella trovata sperimentalmente, ma ne differisce di una diecina di gradi in più.

I valori calcolati confermano anche non esistere alcun massimo di compressibilità fra 0° e 4°, come aveva creduto trovare il Grassi.

Come si vede, adottando un valore costante di *a* per tutte le temperature, la concordanza non è soddisfacente fra i valori calcolati e gli osservati.

Per gli altri liquidi non abbiamo creduto opportuno, per amore di brevità, di calcolare *a* per tutte le temperature, ma solo per le temperature estreme a cui fu determinata la compressibilità.

*Benzene m = 78.*

<i>t</i>	<i>v</i>	$\mu \times 10^7$	<i>a</i>
20°	0,0011392	924	0,0009593
75	12230	1263	9855

Tumlriz assunse *a* = 0,0009577

*Toulene m = 92.*

0°	0,0011335	786	0,0009865
20	11577	887	9942
100	12716	1414	10274

*Xilene m = 106.*

0°	0,0011403	750	0,0010061
100	12671	1386	10422

*Cimene*  $m = 134$ .

0°	0,0011428	741	0,0010240
100	12557	1318	10616

*Alcool etilico*  $m = 46$ .

0°	0,0012407	986	0,0009970
68° <sub>5</sub>	13408	1417	10011

Tumlirz assunse  $a = 0,0010060$

*Alcool propilico*  $m = 60$ .

0°	0,0012191	874	0,0010199
99° <sub>3</sub>	13641	1601	10311

Tumlirz assunse  $a = 0,0010197$

*Alcool isobutilico*  $m = 74$ .

0°	0,0012251	898	0,0010429
100	13531	1668	10480

*Alcool amilico*  $m = 88$ .

0°	0,0012118	833	0,0010517
100	13429	1477	10807

Tumlirz assunse  $a = 0,0010519$

Risulta in modo evidente dai precedenti valori come il valore di  $a$  tende in generale ad aumentare col crescere della temperatura.

Tuttavia abbiamo un liquido, l'etere etilico, per il quale dai dati sperimentali di G. P. Grimaldi (1), risulterebbe che  $a$  diminuisce coll'aumentare della temperatura. Per esso però abbiamo che l'incremento del coefficiente di compressibilità colla temperatura è molto più sensibile che per tutti i precedenti liquidi considerati, come risulta dalla tabella seguente:

*Etere etilico*  $m = 74$ .

$t$	$\nu$	$\mu \times 10^7$	$a$
0°	0,0013565	1570	0,0011025
100	16312	4800	10622

Il massimo rapporto fra il coefficiente di compressibilità a 100° e quello a 0° per i liquidi sopra studiati non arriva a 2, mentre per l'etere è più di 3.

Una conseguenza interessante si può dedurre dal confronto dei valori di  $a$  per i liquidi qui studiati e per altri, ed è che sembra che questo volume

(1) Atti dell'Accad. Gioenia di Scienze naturali di Catania (1). 18. Anno 1885.

specifico minimo assunto da un liquido a pressione infinitamente grande, aumenti, a parità di condizione di temperatura, col crescere, diremo così, della complicazione della molecola del liquido. Questo si osserva non solo nelle singole serie degli idrocarburi e degli alcoli, ma si può dire in generale.

Di più, anche i prodotti  $ma$ , che sono numeri proporzionali ai volumi  $\sqrt[3]{ma}$ , che sono proporzionali ai diametri delle molecole, staranno in relazione colla complicazione della molecola. Ciò risulterebbe dalla tabella seguente, dove nella prima colonna abbiamo indicato il numero degli atomi contenenti nella molecola, e nella seconda il peso molecolare.

	$n$	$m$	$a$	$ma$
Mercurio. . . . .	1	200	0,00006798	0,013595
Acqua .. . . .	3	18	0,00074573	0,013423
Solfuro di carbonio . . . . .	3	76	0,00064052	0,048680
Alcool etilico . . . . .	9	46	0,0009970	0,045862
"  propilico . . . . .	12	60	0,0010199	0,061194
"  isobutilico . . . . .	15	74	0,0010429	0,077175
"  amilico . . . . .	18	88	0,0010517	0,092550
Etere etilico . . . . .	15	74	0,0011025	0,081590
Benzene . . . . .	12	78	0,0009593	0,074825
Toluene . . . . .	15	92	0,0009865	0,090758
Xilene . . . . .	18	106	0,0010061	0,106647
Cimene . . . . .	24	134	0,0010240	0,137216

Inoltre osserviamo che anche a parità di numero di atomi, ed essendo i volumi molecolari relativamente maggiori per gli idrocarburi considerati che per gli alcoli, i volumi specifici a pressione infinitamente grande riescano minori per i primi che i secondi.

Questo risulamento può trovare la sua spiegazione in ciò, che sulla diminuzione di volume specifico subita da un liquido per compressione devono influire, oltre che la grandezza della molecola e la sua struttura, anche le forze molecolari, le quali stanno in rapporto colla massa delle molecole. Quindi osserviamo che, a parità di numero di atomi, essendo il peso molecolare relativamente maggiore, anche con un volume molecolare corrispondente maggiore, i volumi specifici a pressione infinitamente grande riescono minori per gli idrocarburi che per gli alcoli, in questa Nota considerati.